

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-063690

(43)Date of publication of application : 01.04.1986

(51)Int.Cl. C07F 15/00
// B01J 31/24

(21)Application number : 59-183875

(71)Applicant : TAKASAGO CORP

(22)Date of filing : 04.09.1984

(72)Inventor : YOSHIKAWA SADA O
SABURI MASAHIKO
IKARIYA TAKAO
ISHII YOICHI
AKUTAGAWA SUSUMU

(54) RUTHENIUM-PHOSPHINE COMPLEX

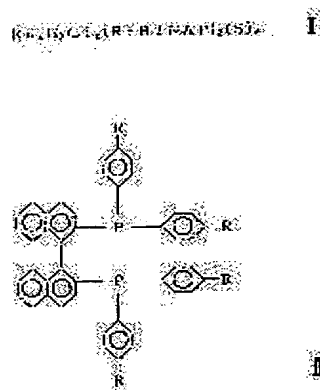
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (R represents tertiary phosphine expressed by formula II (R represents H, CH₃ or t-butyl); S is tertiary amine; x is 2, z is 4 and p is 1 when y is 0; x is 1, z is 1 and p is 0 when y is 1).

EXAMPLE: A compound expressed by the formula Ru₂Cl₄((-)BINAP)₂(C₂H₅)₃N.

USE: An industrially and advantageously available industrial catalyst for asymmetric hydrogenation reaction, etc.

PREPARATION: For example, 1mol compound expressed by the formula [R-BINAP] is reacted with, for example, RuCl₂(COD)_n (COD represents cyclooctadiene) is reacted with, for example, 1.2mol compound expressed by the formula R-BINAP [example; (+)-2,2'-bis(di-p-tolylphosphino)-1,1'-binaphthyl, etc.] in a solvent such as toluene in the presence of 4mol tertiary amine (example; triethylamine, etc.) under heating.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-63690

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月1日

C 07 F 15/00
// B 01 J 31/24A-7327-4H
7158-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 ルテニウム-ホスフィン錯体

⑮ 特 願 昭59-183875

⑯ 出 願 昭59(1984)9月4日

特許法第30条第1項適用 昭和59年3月10日 社団法人日本化学会発行の「日本化学会第49春季年会講演予稿集」に発表

⑰ 発 明 者	吉 川 貞 雄	東京都杉並区荻窪3-45-11
⑰ 発 明 者	佐 分 利 正 彦	東京都世田谷区砧5-6-9
⑰ 発 明 者	碓 屋 隆 雄	東京都北区上中里1-23-9
⑰ 発 明 者	石 井 洋 一	東京都荒川区南千住7-7-3
⑰ 発 明 者	芥 川 進	横浜市港北区篠原町1080-22
⑱ 出 願 人	高砂香料工業株式会社	東京都港区高輪3丁目19番22号
⑲ 代 理 人	弁理士 井坂 實夫	

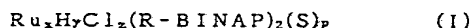
明 細 書

1. 発明の名称

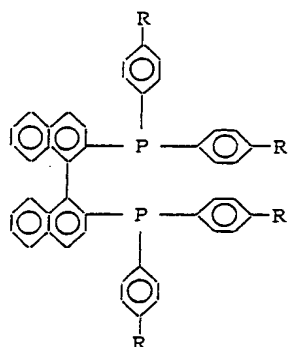
ルテニウム-ホスフィン錯体

2. 特許請求の範囲

一般式(I)



(式中、R-BINAPは式(II)で表わされる三級ホスフィン



(II)

を意味し、Rは水素、メチル基、またはt-ブチル基を意味し、Sは三級アミンを意味し、yが0のとき、xは2、zは4、pは1を、yが1のと

き、xは1、zは1、pは0を示す)で表わされるルテニウム-ホスフィン錯体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、各種有機合成ならびに不斉合成、すなわち不斉水素化反応、不斉還元反応、不斉脱水素反応などに工業的触媒として用いられるルテニウム-ホスフィン錯体に関する。

従来の技術

金属錯体を触媒とする有機合成反応は古くから数多く開発され、多くの目的のために活用されてきた。特に不斉合成については近年ますます研究が活発に行われ、生理活性物質の合成ならびに天然物の合成にも利用されてきている。ニッケル、パラジウム、ロジウムなどの金属錯体の中でも、特にロジウム金属と光学活性な第3級ホスフィンによる金属錯体は不斉水素化反応の触媒として良く知られており、たとえば、2, 2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下BINAPという)を配位子としたロジウム-ホスフィ

ン触媒など〔特開昭55- 61937号公報〕が報告されている。

発明者らは先にD I O P〔2, 3- o - イソプロピリデン- 2, 3- ジヒドロキシ- 1, 4- ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン〕の略称〕を配位子とするルテニウム- 錯体触媒によるプロキラル又はメソ型の環状酸無水物あるいはジオールの不斉水素化反応および不斉脱水素反応による光学活性ラクトンの生成について報告した

(S. YOSHIKAWA et al. Tetrahedron Letters, vol. 22 (1981) 4297~4300頁; CHEMISTRY LETTERS (1982) 1179~1182頁)。これらの反応は、基質のエナントトピックな官能基の一方を選択的に変換するというエナント場区別反応に分類され、触媒反応として興味深い反応である。

発明が解決しようとする問題点

ロジウム金属はすぐれた錯体触媒用の金属ではあるが、生産地および生産量が限られており、その価格も高価なものであり、これを触媒として用いる場合にはその製品価格中に占めるロジウムの

価格の割合が大きくなり、商品の製造原価に影響を与える。ルテニウム金属はロジウム金属に比して安価であり、工業的に有利な触媒として期待されるが、不斉ルテニウム錯体には $Ru_2Cl_4(DIOP)_2$ などのDIOPの錯体以外には極めて例が少なく、反応の精密化及び応用の点で問題が残されている。また工業的により容易に作られ、且つ製品価格の引下げに役立つルテニウム錯体触媒の出現が待たれていた。

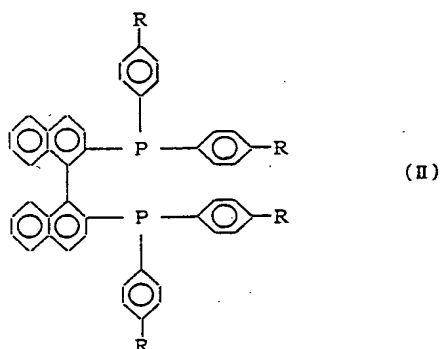
問題点を解決するための手段

本発明者らは、このような工業界の要請にこたえるべく鋭意研究を重ねた結果、触媒中の配位子に光学活性をもたないものを用いれば、その触媒は一般有機合成触媒として用いられ、同一の配位子で光学活性なものを用いれば、その触媒は不斉合成触媒として用いることができる新規なルテニウム- ホスフィン錯体触媒を見出し、その合成法を確立し、ここに本発明を完成した。

すなわち、本発明は、一般式(I)



(式中、R-BINAPは式(II)で表わされる三級ホスフィン



を意味し、Rは水素、メチル基またはt-ブチル基を意味し、Sは三級アミンを意味し、yが0のとき、xは2、zは4、pは1を、yが1のとき、xは1、zは1、pは0を示す)で表わされるルテニウム- ホスフィン錯体に関するものである。

(錯体の製造方法)

本発明の新規なルテニウム- ホスフィン錯体は $[RuCl_2(COD)]_n$ (CODはシクロオクタジエンを意味する)とR-BINAPとを3級アミンの存在下、溶

媒中にて反応せしめることにより容易に合成することができる。

具体的には、 $[RuCl_2(COD)]_n$ 1モルとR-BINAP 1、2モル、更にトリエチルアミン4モルをトルエンなどの溶媒中で加熱反応せしめて収率よく得ることができる。あるいは、 $[RuCl_2(COD)]_n$ 1モルとR-BINAP 2モルとトリエチルアミン4モルとをエタノールなどの溶媒中にて加熱反応して収率よく得ることができる。

本発明に用いられる $[RuCl_2(COD)]_n$ は、ルテニウムクロライドとシクロオクタ- 1, 5- ジエンをエタノール溶液中で反応させることにより得られる〔エム・エイ・ベネットらの「ケミストリー・アンド・インダストリー」(M. A. Bennett et al. CHEMISTRY AND IND.)1959年1516頁〕。

R-BINAPはラセミ体と光学活性体とがあるが、以下にその製法について2、3例示する。

(p-トリル-BINAPの製造方法)

1、1'-ビナフトールにブロムを反応せしめて、2、2'-ジブromo- 1, 1'-ビナフトールを得

る。これに一般的なグリニヤ試薬の調整法を適用し、例えばマグネシウムを使用し、グリニヤ試薬を作る。これに、ジ-パラ-トリルホスフィニルクロリドを縮合せしめ(±)-2, 2'-ビス(ジ-パラトリルホスフィニル)-1, 1'-ビナフチルを得る。これをトリクロルシランと加熱して、還元して(±)-2, 2'-ビス(ジ-パラトリルホスフィノ)-1, 1'-ビナフチル(以下p-Tolyl BINAPという)を得る。

光学活性体のp-Tolyl BINAPを得る場合は、ハー・ブルネルの「アングヴァンテ・ヘミー国際英語版」(H. Brunner: Angv. Chem. Int. Edt. Engl.) 18,620 (1979年)に記載の方法を利用し、(±)-2, 2'-ビス(ジ-パラトリルホスフィニル)-1, 1'-ビナフチルをジベンゾイル酒石酸を用いて分割を行い、光学活性なものを分離した後、トリクロルシランで還元を行えば、光学活性なp-Tolyl BINAPを得ることができる。(特願昭59-53600号)。

(BINAPの製造方法)

詳しく説明する。

実施例-1 $\text{Ru}_2\text{Cl}_4((-)\text{BINAP})_2\text{Et}_3\text{N}$

$[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ 1 g (3.56ミリモル)、(-)-BINAP 2.66 g (4.27ミリモル) 及びトリエチルアミン 1.5 g を 100ml のトルエン中に窒素雰囲気下に加える。加熱撹拌をトルエン還流下に行い、10時間反応せしめた後、冷却し、析出した結晶を濾別した。この結晶をトルエンに溶解し、この中にエーテルを徐々に加えて再結晶化を行い、オレンジ色の微細結晶 2.4 g を得た。収率は80%である。本錯体の元素分析は次のとおりである。

	C	H	N	Cl
実測値	67.6	4.79	0.79	9.41
計算値	66.7	4.67	0.83	8.4

また、本錯体をプロトン核磁気共鳴分光法によって試験したところ、第1図のスペクトルを得た。

実施例-2 $\text{Ru}_2\text{Cl}_4((+)\text{p-Tolyl-BINAP})_2\text{Et}_3\text{N}$

$[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ 1 g (3.56ミリモル)、(+)-p-Tolyl-BINAP 2.9 g (4.27ミリモル) 及

BINAP は、トリフェニルホスフィンを反応助剤とし、ブロム及び1, 1'-ビス-2-ナフトールを反応せしめて2, 2'-ジブromo-1, 1'-ビナフチルを得、これにt-ブチルリチウムの存在下、クロロジフェニルホスフィンを加え、反応せしめて得られる(特開昭55-61937号公報)。

光学活性体のBINAPを得る場合は、BINAPを過酢酸又は過酸化水素により酸化して得られるジオキサイド(以下BINAPOという)を酢酸低級アルキルエステルを溶媒とし、この溶媒中に於て光学分割剤を作用させる。光学分割剤としては光学活性なカンファー10-スルホン酸または3-ブromoカンファー10-スルホン酸が用いられ、これらからなる晶出してくるジアステレオマー塩を分離し、加水分解して光学活性なBINAPOを得る。このBINAPOをトリクロルシラン又はメチルポリシロキサンと反応せしめて光学活性なBINAPが得られる(特願昭58-30799号)。

実施例

次に実施例および使用例によって本発明を更に

びトリエチルアミン 1.5 g をトルエン 50ml に加え、6時間加熱還流するほかは、実施例-1と同様にして結晶を得、再結晶後 2.24 g の精製結晶を得た。

本錯体の元素分析値は、次のとおりである。

	C	H	N	Cl
実施例	66.4	5.3	0.73	10.5
計算値	67.9	5.3	0.78	7.9

また、本錯体をプロトン核磁気共鳴分光法によって試験したところ、第2図のスペクトルを得た。

実施例-3 $\text{Ru}_2\text{Cl}_4((+)\text{p-t-ブチル-BINAP})_2\text{Et}_3\text{N}$

$[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$ 1 g (3.56ミリモル)、(+)-p-t-ブチル-BINAP 3.64 g (4.3ミリモル) 及びトリエチルアミン 1.5 g を用いるほかは実施例-1と同様にして結晶を得、再結晶後 2.95 g の精製結晶を得た。

本錯体の元素分析値は次のとおりである。

	C	H	N	Cl
実施例	70.86	6.31	0.76	7.04
計算値	70.07	6.69	0.66	6.64

実施例 - 4 $\text{RuHCl}((-)\text{-BINAP})_2$

$(\text{RuCl}_2(\text{COD}))_2$ 0.5 g (1.78 ミリモル)、 $(-)\text{-BINAP}$ 2.5 g (4.0 ミリモル)、トリエチルアミン 0.8 g (8 ミリモル) 及び 50 ml のエタノールを反応器に入れ窒素雰囲気下に 6 時間加熱還流した。反応終了後、エタノールを留去し、残渣にジクロールメタン 20 ml を加えて溶解せしめ、不溶部は濾別して取りのぞいた。濾液にエーテルを徐々に加えて再結晶化を行い、析出した結晶を濾別し、真空下に乾燥し、黄色の結晶 1.7 g を得た。

本錯体の元素分析値は、次のとおりである。

	C	H	Cl
実測値	76.3	4.7	2.6
計算値	76.9	4.6	3.0

また、本錯体をプロトン核磁気共鳴分光法によって試験したところ、第 3 図および第 4 図のスペクトルを得た。

実施例 - 5 $\text{RuHCl}((-)\text{-BINAP})_2$

実施例 - 1 で得た錯体 $\text{Ru}_2\text{Cl}_4((-)\text{-BINAP})_2\text{Et}_3\text{N}$

錯体 0.1 g、ベンズアミドケイ皮酸 1 g、トリエチルアミン 0.4 ml、エタノール 20 ml、テトラヒドロフラン 20 ml を加え、水素圧 2 kg/cm² G で約 30℃ に保ち 24 時間反応させた。得られた N - ベンゾイル - フェニルアラニンの収率は 88 % TH、で光学純度は約 79 % であった。

使用例 - 3

300 ml のオートクレーブに実施例 - 4 で得た錯体 0.14 g とシクロヘキセンジカルボン酸無水物 3 g を加え、水素圧 10 kg/cm² G で、反応温度 120℃ にて 8 時間反応せしめた。相当する光学活性ラクトン (1S, 2R) 1.1 g を得た。このものの旋光度は $[\alpha]_D^{25} + 11.71^\circ$ で収率は約 40 % TH、であった。

使用例 - 4

300 ml のオートクレーブに窒素雰囲気下に、実施例 - 4 で得た錯体 0.14 g とシクロヘキセンジカルボン酸無水物 3 g を加え、水素圧 10 kg/cm² G で、反応温度 110℃ に保ち 20 時間反応せしめ、相当するラクトンを 52 % TH、の収率で得

2.4 g (2.8 ミリモル)、 $(-)\text{-BINAP}$ 1.75 g (2.8 ミリモル) 及びトリエチルアミン 1.2 g を 50 ml のトルエンに分散せしめ、1 気圧の水素加圧下に 20 時間充分なる攪拌を行った。反応が終了すると黄色の結晶が析出してくるのでこれを濾別し、真空下で乾燥して 2.71 g の結晶を得た。これは実施例 - 4 の錯体と同じものであった。

使用例 - 1

300 ml のオートクレーブに実施例 - 1 で得た錯体 0.1 g、ベンズアミドケイ皮酸 1 g、トリエチルアミン 0.4 ml、エタノール 30 ml、テトラヒドロフラン 30 ml を加え、水素圧 2 kg/cm² G で、30 ~ 40℃ に保ち、24 時間反応させた。生成した N - ベンゾイル - フェニルアラニンの旋光度は $[\alpha]_D^{25} + 32.2^\circ$ (Cl、メタノール中) であり、得られたアミノ酸の収率は 92 % TH、で光学純度は約 80 % であった。

使用例 - 2

300 ml のオートクレーブに実施例 - 2 で得た

た。

発明の効果

本発明のルテニウム - ホスフィン錯体触媒は、不斉水素化反応、不斉還元反応、不斉脱水素反応などに用いられ、従来のロジウム系触媒などに比し、安価に作られ、製品の価格引下げに貢献することのできる工業的触媒である。

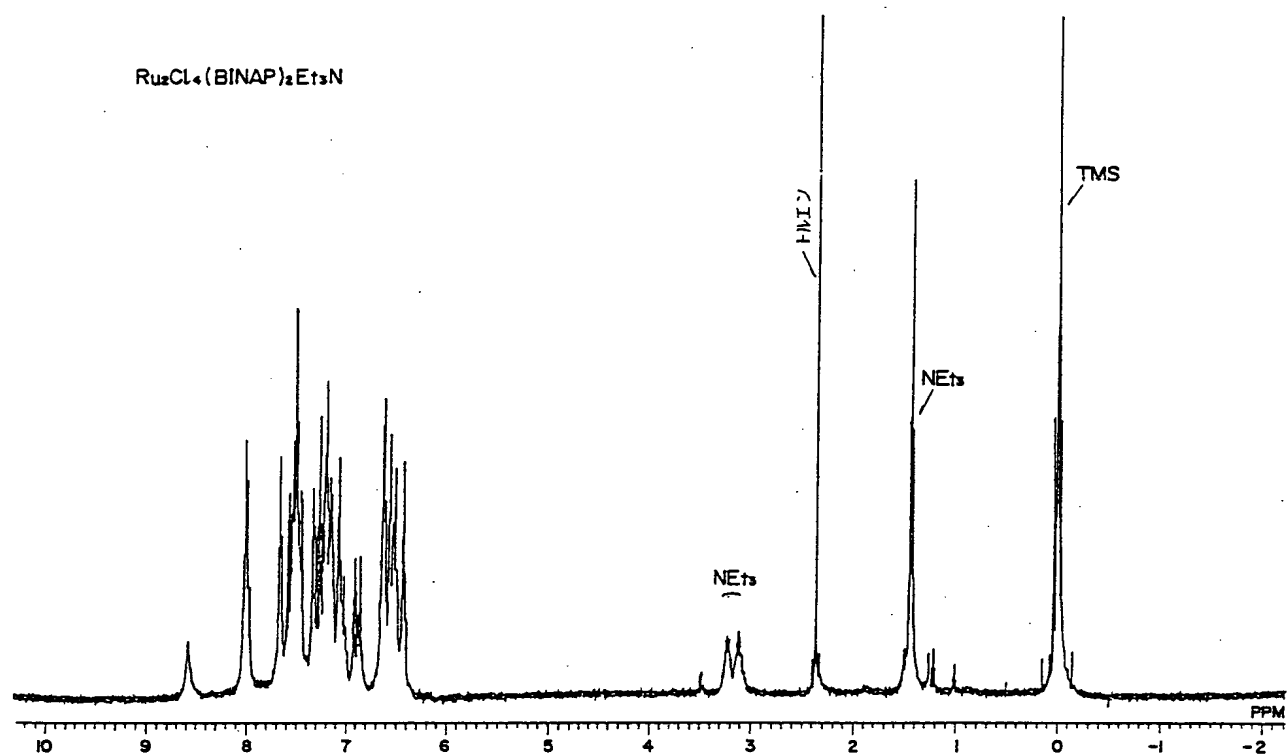
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 によって得た錯体のプロトン核磁気共鳴分光法によって得たスペクトル、第 2 図は実施例 2 によって得た錯体のプロトン核磁気共鳴分光法によって得たスペクトル、第 3 図および第 4 図は実施例 4 によって得た錯体のプロトン核磁気共鳴分光法によって得たスペクトルである。

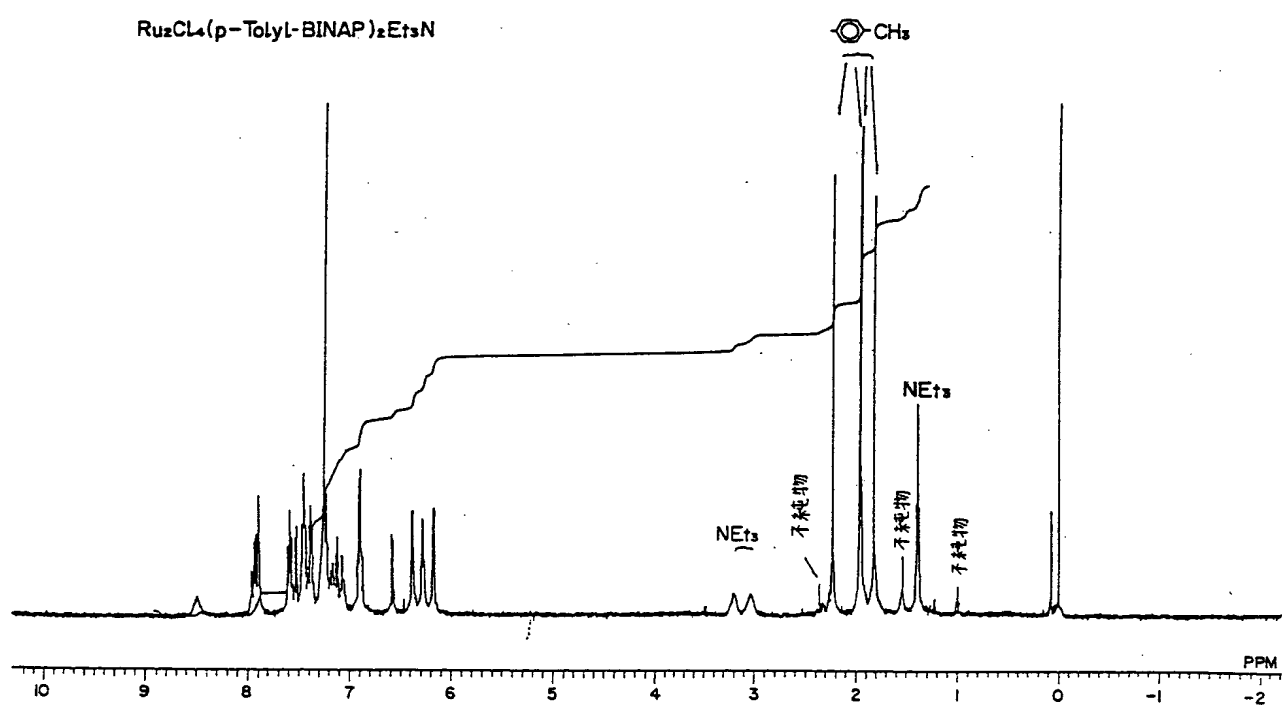
出願人 高砂香料工業株式会社

代理人 弁理士 井坂 實 夫

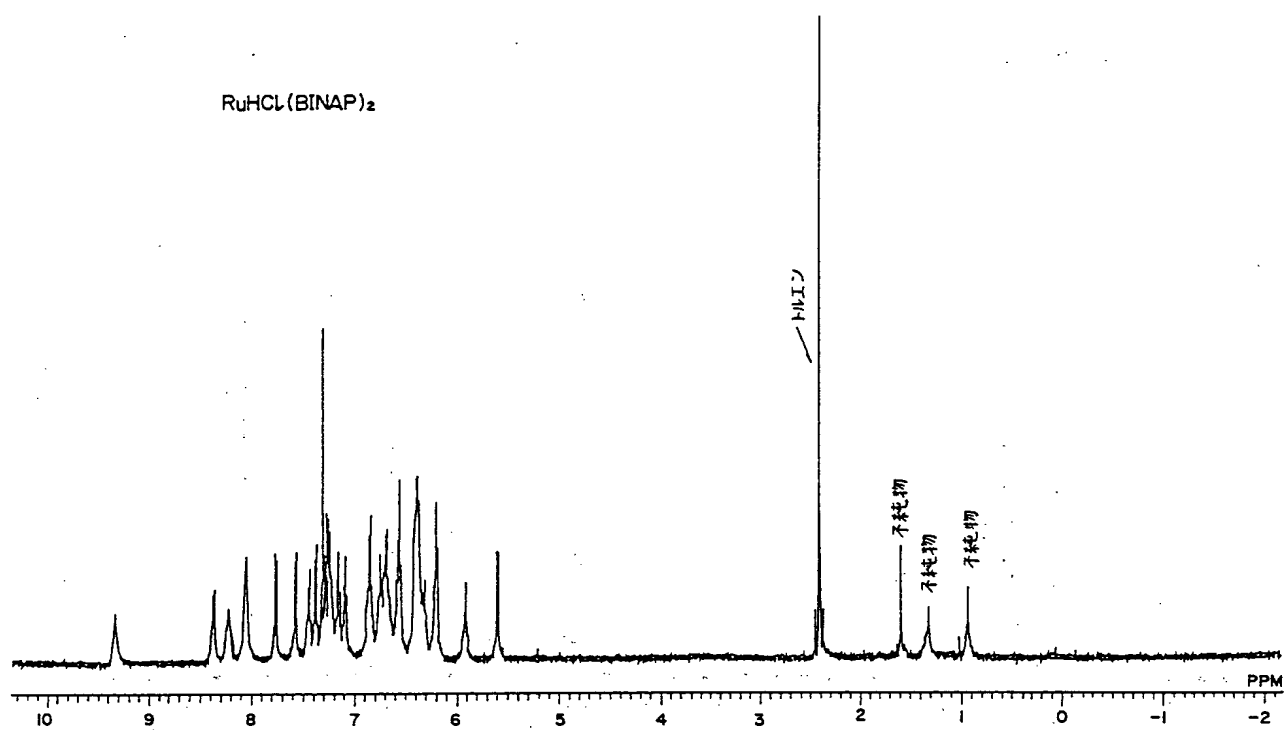
第 1 図



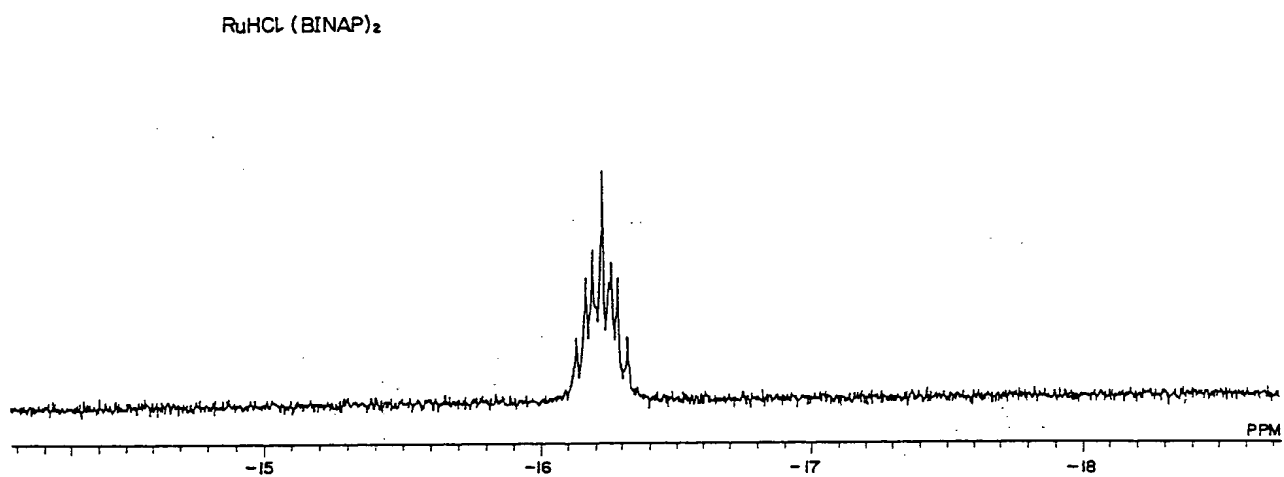
第 2 図



第 3 図



第 4 図



手続補正書(方式)

昭和60年 2月22日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第183875号

2. 発明の名称

ルテニウム-ホスフィン錯体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 高砂香料工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目21番11号

小野ビル内

郵便番号 105、電話 03(580)9710

氏名 (7839) 弁理士 井坂 寛夫



5. 補正命令の日付

昭和60年 1月 9日(発送日同年 1月29日)

6. 補正の対象

明細書

方

手続補正書

昭和60年11月25日

特許庁長官 宇賀 道郎 殿

1. 事件の表示

昭和59年特許願第183875号

2. 発明の名称

ルテニウム-ホスフィン錯体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 高砂香料工業株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区西新橋1丁目21番11号

小野ビル内

〒105、☎03(580)9710

氏名 (7839) 弁理士 井坂 寛夫



5. 補正命令の日付

自発的補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

方



7. 補正の内容

タイプ印書により鮮明に浄書した明細書第3頁(内容に変更なし)

(1) 明細書第3頁第10行目～第12行目の「(S. YOSHIKAWA et al. ~ 1182頁) .」を下記のとおり補正する。
 「〔吉川らの「テトラヘドロン・レターズ」(S. YOSHIKAWA et al. Tetrahedron Letters) 1981年、22巻4297~4300頁およびケミストリイ・レターズ」(CHEMISTRY LETTERS) 1982年、1179~1182頁) .」

7. 補正の内容

(1) 明細書第6頁第2行目の「ことができる。」の次に改行して下記を加入する。

「本発明にて用いられる3級アミンとしては、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N-メチルモルホリン、ピペリジン、ジメチルアニリン、テトラメチル-エチレンジアミンなどがあげられる。」

(2) 同書同頁第3行目の「具体的には」を「たとえば」と補正する。

(3) 同書第9頁第11行目の「元素分析」を「元素分析値」と補正する

(4) 同書第10頁第7行目および第19行目の「実施例」を「実験値」と補正する。

(5) 同書第12頁第3行目の「1気圧の」を「1気圧/ゲージの」と補正する。

(6) 同書同頁第8行目と第9行目との間に下記の記載を加入する。

「実施例 - 6 Ru_2Cl_4 ((+) BINAP) $_2\text{Bu}_3\text{N}$:

1 g (3.56ミリモル) の $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_2$,
2.66 g (4.27ミリモル) の (+) BINAP と
トリ - n - ブチルアミン 2.7 g をトルエン
100 ml に加え、じゅうぶんに窒素置換した
後、15時間還流する。反応終了後、トルエン
および過剰のトリ - n - ブチルアミンを留去
し、残渣に脱気、乾燥、精製したジクロルメタ
ンを加え均一溶液とする。この溶液中に脱気、
乾燥、精製したジエチルエーテルを徐々に加え
ていくと結晶が析出してくる。結晶が出はじめ
たら、ジエチルエーテルの添加を止め、0 ~
-10℃にて一昼夜放置する。析出した結晶は
ろ別し、エーテルにてじゅうぶんに洗浄した
後、乾燥し、2.05 g の結晶を得た (室温、
約 1 mm Hg の真空下約 5 時間) (理論収率
65%)。

本錯体の元素分析値は次のとおりであった。

本錯体の元素分析値は次のとおりであった。

	C	H	N	Cl
実測値	67.1	4.82	0.79	8.03
計算値	66.86	4.56	0.83	8.42

(7) 同書第 12 頁下から第 4 行目の「収率は
92% TH.」を「理論収率は 92%」と補
正する。

(8) 同書第 13 頁第 5 行目 ~ 第 6 行目の「収率
は 88% TH.」を「理論収率は 88%」と
補正する。

(9) 同書同頁第 13 行目 ~ 第 14 行目の「収率
は約 40% TH.」を「理論収率は約
40%」と補正する。

(10) 同書同頁第 20 行目の「52% TH. の収
率」を「52% の理論収率」と補正する。

	C	H	N	Cl
実測値	67.8	5.45	0.68	7.85
計算値	67.67	5.13	0.79	8.00

実施例 - 7



1 g (3.56ミリモル) の $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_2$,
2.66 g (4.27ミリモル) の (-) BINAP と
N - メチルピペリジン 1.5 g をトルエン
100 ml に加え、窒素雰囲気下に 15 時間還
流した。反応終了後、トルエンおよび過剰の
N - メチルピペリジンを留去し、残渣を均一溶
液となる最小限のジクロルメタンにとかした。
ろ過したる後、エーテルを徐々に加え、結晶を
析出せしめた。冷蔵庫内に一夜放置した後、析
出した結晶をろ別し、約 1 mm Hg の減圧下、
25 ~ 30℃にて約 1 時間乾燥し、1.74 g
の結晶を得た (理論収率 58%)。